

Bibliographic data: JP 63037136 (A)

PREPREG

Publication date: 1988-02-17

Inventor(s): KIIYOYA YUUJI; ODAWARA HIROYUKI +

Applicant(s): TORAY INDUSTRIES +

Classification: - international: C08G59/00; C08G59/18; C08G59/20; C08G59/32; C08G59/40; C08G59/44; C08J5/24; C08L63/00; (IPC1-7): C08G59/18; C08G59/32; C08G59/40; C08G59/44; C08J5/24
- European:

Application number: JP19860180044 19860801

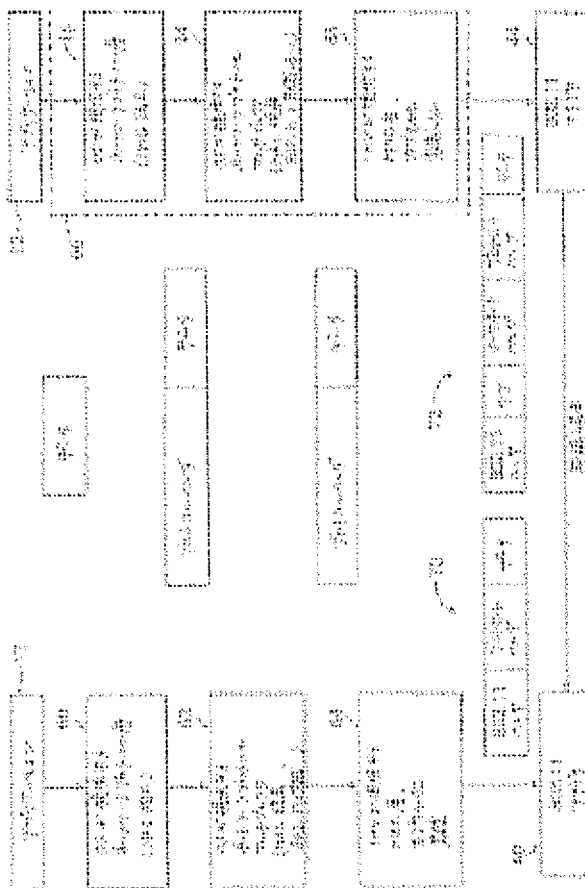
Priority number (s): JP19860180044 19860801

Also published as:

- JP 4015253 (B)
- JP 11017703 (A)
- JP 4015253 (B2)

Abstract of JP 63037136 (A)

PURPOSE:To produce a prepreg having improved physical properties especially perpendicular to reinforcing fibers, by impregnating reinforcing fibers with a resin composition composed of a bisphenol-type epoxy resin having a molecular weight falling within a specific range, a polyvinyl formal resin and a hardener.; **CONSTITUTION:**The objective prepreg can be produced by impregnating reinforcing fibers with a resin composition produced by melting and mixing (A) 100 pts.(wt.) of a resin composition composed of 40-100pts. of a bisphenol-type epoxy resin composition (type A, F or S) having a number-average molecular weight of 1,800-3,500, preferably 2,000-2,500 and, if necessary, 0-60pts. of a phenolic novolac epoxy resin and/or its modified epoxy resin with (B) 1-30pts. of a polyvinyl formal resin having an average polymerization degree of $\leq 1,000$ and a vinyl formal content of $\geq 60\%$ and further containing vinyl acetate unit and vinyl alcohol unit and adding (C) dicyandiamide and/or a urea derivative as hardeners to the mixture.



⑫ 公開特許公報(A)

昭63-37136

⑤ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和63年(1988)2月17日
C 08 J 5/24	C F C	7206-4F	
C 08 G 59/18	N J N	6561-4J	
59/32	N H Q	6561-4J	
	1 0 2		
59/40	N H X	6561-4J	
59/44	N H Z	6561-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 プリブレグ

⑭ 特 願 昭61-180044

⑮ 出 願 昭61(1986)8月1日

⑯ 発 明 者 清 矢 祐 司 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑰ 発 明 者 小 田 原 弘 之 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑱ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

プリブレグ

2. 特許請求の範囲

(1) 数平均分子量が1800以上3500以下のビスフェノール型エポキシ樹脂組成物(A型、F型、S型)40~100重量部、フェノールノボラック型エポキシ樹脂および/またはその変性型エポキシ樹脂0~60重量部から成るエポキシ樹脂組成物100重量部にポリビニルホルマール系樹脂を1~30重量部を融解混合し、硬化剤ジシアンジアミドおよび/または尿素誘導体を混合した樹脂組成物を、補強繊維に含浸して得られるプリブレグ。

(2) ポリビニルホルマール系樹脂がビニルホルマール部分が60%以上含有され、さらにビニルアセテート部、ビニルアルコール部から成り、平均重合度1000以下であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載のプリブレグ。

(3) 補強繊維が炭素繊維、芳香族ポリアミド

繊維、ガラス繊維、シリコーンカーバイト繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、ステンレス鋼繊維であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項ないし第(2)項記載のプリブレグ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、先進複合材料に関するものである。炭素繊維、ガラス繊維、芳香族ポリアミド繊維などの一方向引揃えシートや綿布等にマトリックス樹脂を含浸したプリブレグは、ゴルフシャフト、釣竿、ラケットフレーム等のスポーツレジャー分野に広く使用されている。

また近年、航空宇宙素材等の工業分野においての使用も急速に伸びている。プリブレグを型にあわせレイアップ(積層)し、オートクレーブ法を用いてコンボジットに加工して利用したり、マンドレルに巻着付け、テープラッピング法を用いて竿やシャフトなどに加工して利用されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

連続繊維補強複合材料では、繊維方向の引張強

度は高いが繊維に対し90度方向の強度はマトリックス樹脂または樹脂と繊維の接着に依存し、一般に0度方向に比べて低い。また、破壊するまでの伸びも0度方向に比べ90度方向はひくい。例えば、炭素繊維では0度方向で1.3%に対し、90度方向は0.8%程度しかない。一方向材料を0度、90度、45度と交互に積層し、疑似等方材料を作っても90度方向の伸度が低いと、90度方向が先に破壊し0度方向の強度を十分生かすことが出来ない。マトリックス樹脂の弾性率を下げると伸度は向上するが、圧縮強度が下がる。弾性率を下げずに、90度方向の強度、伸度を向上しバランスのとれた材料を得ることが本発明の目的である。

[従来の技術]

エポキシ樹脂にポリビニルアセタール樹脂を添加する、エポキシ樹脂の性質を改良する試みは種々なされている。

例えば、以下の通りである。

1、特開昭55-6718

的エポキシ樹脂と相溶性がよく種々のエポキシ樹脂の改質に使用されており、また、このブレンド樹脂をガラス繊維等に含浸させ、プリプレグとして使用することも知られている。

しかしながら、水素結合性の強い官能基を含む化学物質の場合は、ポリビニルアセタール樹脂との相溶性が悪く、たとえば、ジシアンジアミド(DICY)を利用して、エポキシ樹脂とポリビニルアセタール樹脂との混合物を硬化すると、硬化中に大きく相分離を起こしてしまう。この相分離により、強度の低下が起り、高強度の必要な先進複合材料としては使用できなかった。

しかし、本発明者らは、ある平均分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂とフェノールノボラック型エポキシ樹脂との組合せによりポリビニルホルマールの硬化中の分離を抑えることができ、弾性率を下げずに物性の向上も達成できることを発見した。

[問題を解決するための手段]

本願発明は、特許請求の範囲に記載されるとお

エポキシ樹脂にポリビニルアセタール樹脂を添加し、樹脂表面のベトツキ、即ちタックを小さくする。

2、特開昭55-273421、特開昭55-108443、特開昭56-2119

エポキシ樹脂にポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂を添加し、接着強度を改良する。

3、特開昭58-8724

エポキシ樹脂にポリビニルホルマール樹脂(PVF)を添加し、表面のベトツキを減少し、しなやかなプリプレグを得る。

4、特公昭52-30187

エポキシ樹脂にポリビニルブチラール樹脂を添加し、硬化後の製品の機械加工性を改良する。

5、特開昭60-155224

エポキシ樹脂にノボラック型フェノール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を配合し低内部応力の電子部品封止用樹脂を得る。

以上の如く、ポリビニルアセタール樹脂は比較

りの構成を有する。数種の分子量の異なるビスフェノール型エポキシ樹脂組成物の数平均分子量は1800以上3500以下である。数平均分子量が1800より小さいとPVFの硬化中の分離が大きくなり物性向上の効果が現れない。

また、数平均分子量が3500を越えると、エポキシ樹脂とPVFの混合物の粘度が高くなり作業性が悪く、実際的でない。このようなビスフェノールA型エポキシ樹脂組成物がPVFの分離を起こさせないためには40重量部は必要で、この組成物100%のエポキシ樹脂にPVFを混ぜた系でもよい。

また、フェノールノボラック型エポキシ樹脂は0~60重量部の範囲で混ぜてもよい。60重量部より多いと、PVF分散性が悪くなる。望ましくは、25~40重量部である。PVFの分散状態は硬化物の物性に大きな影響を与える。10ミクロン以上だと十分な強伸度を得にくい。好ましくは5ミクロン以下である。

ビスフェノール型エポキシは、市販されている

ものが使用でき、例えば、ビスフェノールA型としてエピコート1009、1007、1004、1001、828（油化シェルエポキシ社製）やエポトートYD-019、YD-020、YD7019、YD7020、フェノトートYP50、YP50P（東都化成社製）、エピクロン840、850、855、860、1050、1010、1030（大日本インキ化学工業社製）等がある。また、ビスフェノールF型としてエピクロン830、831（大日本インキ化学工業社製）などがある。また、これらの予備重合品でも良い。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂には、エピコート152、154（油化シェルエポキシ社製）、ダウエポキシDEN431、438、439、485（ダウケミカル社製）チバガイギーEPN1138、1139（チバ・ガイギー社製）がある。変性体のクレゾールノボラック型エポキシとして例えば、チバガイギーECN1235、1273、1280、1299（チバ・ガイギー社製）、EOCN102、103、104（日本

化薬社製）、エピクロンN660、N665、N670、N673、N680、N690、N695（大日本インキ化学工業社製）がある。他に変性フェノールノボラック型エポキシ樹脂でもよい。

また、PVFは、ビニルホルマール部分が60%重量以上含まれたもので、残りの組成はビニルアルコール、ビニルアセテート部などであるような樹脂である。このようなPVFは市販されているものが、例えば、デンカホルマール#20、#30、#100、#200（電気化学工業社製）とビニレックB-2、B-1、E、F、L、K（チッソ社製）が使用できる。

実際には、ビスフェノール型エポキシの中から数種を選び、数平均分子量が1800以上3500以下になるようにする。望ましくは、2000以上2500以下のものが効果大きい。

このようなビスフェノール型エポキシ40～100重量部、フェノールノボラック型エポキシ0～60重量部を融解混合後、エポキシ樹脂組成物100重量部に対し、PVFが1～30重量部の

範囲で混合し硬化剤を添加する。PVFが1重量部より少ないと、効果が現れず、30重量部より多いと吸水性等の面で悪影響を及ぼす上、分散も細かくなり難い。

好ましくは、3～15重量部であり、より好ましくは5～10重量部である。

硬化剤はジシアンジアミド（DICY）および／または尿素誘導体がよい。

[実施例1]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、エピコート1009（油化シェルエポキシ社製）1.5kg（15重量部）、エピコート1001（油化シェルエポキシ社製）2.0kg（20重量部）、エピコート828（油化シェルエポキシ社製）2.0kg（20重量部）（3つの樹脂の平均分子量は約1870）にフェノールノボラック型エポキシ樹脂としてエピコート152（油化シェルエポキシ社製）4.5kg（45重量部）、PVFとして、デンカホルマール#30（電気化学工業社製）0.6kg（6重量部）を150度で2時間融解混合し

た後、60度に冷却してDICY 0.3kg（3重量部）DCMU 0.5kg（5重量部）を添加して、30分間攪はんして、樹脂組成物を得た。

これを離型紙上にコーティングし樹脂フィルムとし、次に炭素繊維“T300”（東レ製）を樹脂フィルム上に一方向に引きそろえた後、その上に離型紙をのせ120度のホットロールで圧縮して、一方向プリプレグをえた。このプリプレグを一方向に積層し、オートクレーブを使い130度、2時間で成型して一方向コンポジットを得た。

これを繊維と90度方向にダイヤモンドカッターで切り、90度方向の試験片を作った。

90度方向の引張試験を行った結果、強度8.7kg/mm²、伸度1.08%、弾性率900kg/mm²であった。樹脂の硬化後のPVFの分散状態は3ミクロン程度であった。

[実施例2]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、エピコート1009（油化シェルエポキシ社製）3.0kg（30重量部）、エピコート828（油化シ

エルエポキシ社製) 2.0 kg (20重量部) (2種の樹脂の平均分子量は約3200)、フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、エビコート152 (油化シェルエポキシ社製) 5.0 kg (50重量部)、PVFとして、デンカホルマール#20 (電気化学工業社製) 1.5 kg (15重量部) を150度、2時間で融解混合後60度に冷却して、DICY 0.3 kg (3重量部)、DCMU 0.5 kg (5重量部) を添加し30分間攪はん混合し樹脂組成物を得た。実施例1と同様にプリプレグ化し、一方向コンポジットを作り90度方向の引張試験を行った。結果は、強度8.2 kg/mm²、伸度1.00%、弾性率870 kg/mm²であった。樹脂の硬化後のPVFの分散状態は3~4ミクロンであった。

[実施例3]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、エビコート1004 (油化シェルエポキシ社製) 3.0 kg (30重量部)、エビコート828 (油化シェルエポキシ社製) 2.0 kg (20重量部) (平

mm²であった。

このようにPVFを添加していない樹脂では、90度方向の伸度、強度ともに低い。

[比較例2]

次にビスフェノールA型エポキシ樹脂の平均分子量が、1800より低い例を示す。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、エビコート1009 (油化シェルエポキシ社製) 0.9 kg (9重量部)、エビコート1001 (油化シェルエポキシ) 2.6 kg (26重量部)、エビコート828 (油化シェルエポキシ社製) 2.0 kg (20重量部)、(平均分子量 約1400)、フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、エビクロンN740 (大日本インキ化学工業社製) 2.0 kg (20重量部)、エビコート152 (油化シェルエポキシ社製) 1.5 kg (15重量部)、PVFとしてデンカホルマール#20 (電気化学工業社製) 0.8 kg (8重量部) を150℃で2時間攪はん混合した。

60℃まで冷却した後、DICY 0.3 kg、

均分子量 約2600)、フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、エビコート154 (油化シェルエポキシ社製) 5.0 kg (50重量部)、PVFとして、デンカホルマール#30 (電気化学工業社製) 0.5 kg (5重量部) を150度で2時間攪はんし融解混合後、60度に冷却してDICY 0.3 kg、DCMU 0.5 kgを添加し、30分間攪はんして樹脂組成物を得た。

実施例1と同様の方法でプリプレグ化し、一方向コンポジットを作り、90度方向の引張試験を行った。

結果は強度8.2 kg/mm²、伸度1.00%、弾性率870 kg/mm²であった。

PVFの分散状態は2ミクロンであった。

[比較例1]

PVF添加の効果をみるために、実施例1からPVFを除いた樹脂組成物を作り、評価結果を比較した。

90度方向の引張試験を行った結果、強度6.9 kg/mm²、伸度0.77%、弾性率860 kg/mm²

DCMU 0.5 kgを添加し、30分間攪はんして樹脂組成物を得た。

これを、実施例1と同様の方法でプリプレグ化し、一方向コンポジットを得た。

90度方向の引張試験を行った結果、強度6.6 kg/mm²、伸度0.73%、弾性率880 kg/mm²と物性の向上はみられなかった。

樹脂の硬化後の分散状態は10μと粗大なものであった。

[比較例3]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、エビコート1009 (油化シェルエポキシ社製) 0.5 kg (5重量部)、エビコート1004 (油化シェルエポキシ社製) 3.0 kg (30重量部)、エビコート828 (油化シェルエポキシ社製) 4.0 kg (40重量部)、(平均分子量 約1340)、フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、エビコート154 (油化シェルエポキシ社製) 2.5 kg (25重量部)、PVFとして、デンカホルマール#100 (電気化学工業社製) 1.0 kg

(10重量部)を150℃で2時間攪はん混合後60℃まで冷却してDICY 0.4kg、DCMU 0.4kgを加え攪はん混合して樹脂組成物を得た。

実施例1と同様の方法でプリプレグ化し、一方方向コンジットを得た。

90度方向の引張試験を行った結果、強度6、 $2\text{kg}/\text{mm}^2$ 、伸度0.76%、弾性率840 kg/mm^2 と物性の向上はみられなかった。

この樹脂の硬化後のPVFの分散状態は15 μ と粗大なものであった。

比較例4

次に平均分子量が3500を超える場合を示す。ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエビコート1009(油化シェルエポキシ社製)5.0kg(50重量部)、またビスフェノールF型エポキシ樹脂としてエビクロン830(大日本インキ化学工業社製)2.0kg(20重量部)(2つの樹脂の平均分子量は約3650)、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としてエビコート152

(油化シェルエポキシ社製)3.0kg(30重量部)、PVFとしてデンカホルマール#20(電気化学工業社製)0.6kg(6重量部)を150℃で2時間攪拌して融解混合後、60℃まで冷却してDICY 0.4kg、DCMU 0.4kgを加え攪拌混合して樹脂組成物を得た。

実施例1と同様の方法でプリプレグ化したが、プリプレグが強くタックがないために、レイアップできなかった。

このように平均分子量が3500を越えると、プリプレグとして使用できない。

[発明の効果]

数平均分子量が1800以上3500以下のビスフェノール型エポキシ樹脂とPVFの組み合わせでは、DICYのような極性の高い硬化剤で硬化してもPVFの分離を抑えることができ、90度方向の物性(強度と伸度)の向上がみられる。

PVFの分離が大きくなると、物性の向上の効果は現れない。

特許出願人 東レ株式会社